# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

103 07 523.2

Anmeldetag:

21. Februar 2003

Anmelder/Inhaber:

Infineon Technologies AG, 81669 München/DE

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung einer Resistmaske für die

Strukturierung von Halbleitersubstraten

IPC;

G 93 F 7/39

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

> München, den 19. Februar 2004 **Deutsches Patent- und Markenamt** Der Präsident

Im Auftrag

Remus

## MÜLLER · HOFFMANN & PARTNER - PATENTANWÄLTE

### European Patent Attorneys - European Trademark Attorneys

Innere Wiener Strasse 17 D-81667 München

Anwaltsakte:

12456

Ko/Rb/rg

Anmelderzeichen:

2002P50608 DE (2002 E 50563 DE)

21.02.2003

#### Infineon Technologies AG

St.-Martin-Straße 53 81669 München

Verfahren zur Herstellung einer Resistmaske für die Strukturierung von Halbleitersubstraten Beschreibung

5

10

15

20

Verfahren zur Herstellung einer Resistmaske für die Strukturierung von Halbleitersubstraten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Resistmaske für die Strukturierung von Halbleitersubstraten.

Mikrochips werden in einer Vielzahl von Arbeitsschritten hergestellt, in denen innerhalb eines kleinen Abschnitts der Oberfläche eines Substrats, meist ein Siliziumwafer, gezielt Veränderungen vorgenommen werden, um beispielsweise Gräben für Deep-Trench-Kondensatoren in das Substrat einzubringen oder um dünne Leiterbahnen und Elektroden auf der Substratoberfläche abzuscheiden. Um solch kleine Strukturen darstellen zu können, wird zunächst auf der Substratoberfläche eine Maske erzeugt, so dass diejenigen Bereiche, welche bearbeitet werden sollen, freiliegen, während die anderen Bereiche durch das Material der Maske geschützt werden. Nach der Bearbeitung wird die Maske wieder von der Substratoberfläche entfernt, beispielsweise durch Veraschen. Die Maske wird erzeugt, indem zunächst eine dünne Schicht eines Fotoresists aufgebracht wird, der ein filmbildendes Polymer sowie eine fotoempfindliche Verbindung enthält. Dieser Film wird anschließend belichtet, wobei etwa in den Strahlengang eine partiell lichtdurchlässige Maske eingebracht wird, durch welche die Struktur auf dem Resistfilm abgebildet wird. In den belichteten Bereichen erfährt der Fotoresistfilm eine chemische Veränderung, wodurch zwischen belichteten und unbelichteten Abschnitten der abgebildeten Struktur differenziert werden kann. Die kleinste darstellbare Strukturgröße (CD = critical dimension) wird dabei wesentlich von der Wellenlänge der zur Belichtung verwendeten Strahlung bestimmt.

30

30

Für die Herstellung strukturierter Resists sind bereits eine Reihe von Verfahren entwickelt worden, wobei zwei prinzipielle Gruppen von Fotoresists unterschieden werden.

Bei positiven Fotoresists werden die belichteten Bereiche im Entwicklungsschritt abgelöst und bilden im strukturierten Fotoresist Gräben, während die unbelichteten Bereiche auf dem Substrat verbleiben und die Stege des strukturierten Resists bilden. Bei negativen Fotoresists verbleibt im Gegensatz zu den positiv arbeitenden Resists der belichtete Teil des Resists auf dem Substrat, während der unbelichtete Teil durch die Entwicklerlösung entfernt wird. Der Unterschied in der Löslichkeit von belichteten und unbelichteten Fotoresists kann beispielsweise dadurch erreicht werden, dass beim negativen Fotoresist durch die Belichtung eine chemische Reaktion ausgelöst wird, durch die der Fotoresist vernetzt und damit in einer Entwicklerlösung unlöslich wird.

Bei positiv arbeitenden Resists umfasst der Fotoresist beispielsweise ein Polymer, welches polare Gruppen enthält, beispielsweise Carboxylgruppen, welche mit einer säurelabilen unpolaren Gruppe geschützt sind, so dass das Polymer insgesamt unpolare Eigenschaften enthält. Ferner enthält der Fotoresist eine Fotosäure, durch welche bei Belichtung eine starke Säure freigesetzt wird. Durch diese Säure werden die säurelabilen Gruppen am Polymer gespalten, so dass polare Gruppen freigesetzt werden. In den belichteten Bereichen erhält das Polymer daher polare Eigenschaften, so dass es in einem Entwicklungsschritt mit einem polaren Entwickler abgelöst werden kann. In den unbelichteten Bereiche, in welchen das Polymer seine unpolaren Eigenschaften behalten hat, verbleibt der Resist auf dem Substrat und bildet eine Maske aus.

Der strukturierte Fotoresist dient in der Regel als Maske für weitere Prozesse, wie etwa Trockenätzprozesse. Dabei

wird die im Fotoresist erzeugte Struktur mit Hilfe eines geeigneten Plasmas in ein unter dem Resist angeordnetes Substrat übertragen. Dazu ist erforderlich, dass der Fotoresist gegenüber dem Plasma eine höhere Stabilität aufweist als das Substrat, so dass möglichst selektiv nur das Substrat geätzt wird. Durch den Ätzprozess wird in geringem Maße auch das Material der Maske abgetragen. Um das Substrat auch gegen Ende des Ätzprozesses noch ausreichend gegen einen Angriff des Plasmas zu schützen, ist es daher erforderlich, dass die Fotoresistschicht eine bestimmte Dicke aufweist. Die geforderte Dicke ist dabei vom Substrat sowie vom verwendeten Plasma abhängig. Je widerstandsfähiger das Substrat gegenüber dem Plasma ist bzw. je tiefer die Struktur in das Plasma übertragen werden soll, um so höher muss auch die Schichtdicke des Resistfilms sein.

Gegenwärtig werden zur Erzeugung kleinster Strukturen überwiegend einlagige Lacksysteme benutzt. Diese Systeme bestehen aus einem Fotoresist, der auf einer Antireflexionsschicht abgeschieden wird, um Interferenzeffekte im Fotoresist zu reduzieren. Nach der Belichtung des Fotoresistfilms werden meist wasserhaltige Entwickler eingesetzt, mit welchen polare Anteile der Fotoresistschicht abgelöst werden. Zum Ende der Entwicklung wird der Entwickler durch Spülen mit Wasser von der Oberfläche verdrängt. Das Wasser wird von der Oberfläche des Wassers abgeschleudert und im strukturierten Resist verbliebene Wasserreste anschließend verdampft. Durch den geringen Abstand zwischen benachbarten Stegen wirken während des Verdampfens des Wassers kapillare Kräfte auf die Stege. Durch Unregelmäßigkeiten, welche beim Verdampfen des Wassers auftreten oder durch eine lokale Variation der Abstände zwischen Stegen können auf die Seitenwände der Stege unterschiedlich hohe Kapillarkräfte wirken. Dies kann bewirken, dass die Stege während des Trockenvorgangs umfallen. Dieser Vorgang wird auch als Linienkollaps bezeichnet. Bei konstanter Breite der Stege bestimmt die



30

35

5

10

15

15

20

30

35

Dicke der Fotoresistschicht das Aspektverhältnis von Höhe zu Breite der Stege. Mit steigendem Aspektverhältnis nimmt die mechanische Stabilität der Stege ab, so dass sich die Gefahr vergrößert, dass die Stege während des Trocknens kollabieren.

Mit zunehmender Dichte der auf einem Mikrochip angeordneten Strukturen sinkt auch die Linienbreite dieser Strukturen. So wird für die Herstellung von DRAMs bis 2007 eine Auflösung von Strukturen mit einer Strukturgröße bis hinab zu 65 nm gefordert. Für die weitere Entwicklung von DRAMs wird bis zum Jahr 2016 eine Auflösung von Strukturen bis hinab in eine Größenordnung von 22 nm erwartet. Um eine geringe Fehlerrate bei der Herstellung der Mikrochips zu erhalten, muss daher mit abnehmender Linienbreite die Dicke der Fotoresistschicht ebenfalls verringert werden, um stabile Stege zu gewährleisten. Der Linienkollaps limitiert so die maximal einsetzbare Fotolackdicke bzw. bei einer bestimmten minimal erforderlichen Schichtdicke des Resistfilms die Breite der Stege.

Als Alternative zu einlagigen Resistsystemen wird auch an der Entwicklung mehrlagiger Lacksysteme sowie der Entwicklung so genannter Hartmasken gearbeitet. Bei diesen Verfahren werden extrem dünne Fotoresistfilme auf eine Schicht eines Materials aufgetragen, aus welchem die Maske hergestellt werden soll. Zur Strukturierung dieser Schicht wird zunächst der Fotoresistfilm belichtet und wie oben beschrieben entwickelt. Anschließend wird die durch den strukturierten Fotoresist vorgegebene Struktur in einem ersten Ätzprozess in die unter dem Fotoresist angeordnete Schicht des Maskenmaterials übertragen. Das Plasma wird dabei so gewählt, dass der strukturierte Fotoresist eine möglichst hohe Stabilität gegenüber dem Plasma aufweist, während die Stabilität des Maskenmaterials gering ist. Nach der Herstellung der Maske wird mit einem zweiten Plasma die Struktur in das

unter der Maske angeordnete Substrat übertragen. Das zweite Plasma wird so gewählt, dass die Stabilität des Maskenmaterials möglichst hoch ist, während die Stabilität des Substrats gegenüber dem Plasma möglichst gering ist. Wegen der geringen Dicke der Fotoresistschicht stellt der Linienkollaps kein Problem bei der Verwendung mehrlagiger Resistsysteme oder Hartmasken dar. Nachteilig ist jedoch, dass die Verwendung derartiger Maskensysteme im Vergleich zu einlagigen Fotoresistsystemen wesentlich aufwändiger ist, da zusätzliche Prozessschritte für die Strukturierung notwendig sind. Dies verursacht im Vergleich zur Verwendung einlagiger Fotoresistsysteme daher erhöhte Kosten bei der Fertigung von Mikrochips.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung einer Resistmaske für die Strukturierung von Halbleitersubstraten zur Verfügung zu stellen, welches bei Verwendung einlagiger Resistsysteme im Vergleich zu den bekannten Verfahren eine weitere Verringerung der kritischen 20 Strukturgröße ermöglicht.

Die Aufgabe wird gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung einer Resistmaske für die Strukturierung von Halbleitersubstraten, wobei

- ein Halbleitersubstrat bereitgestellt wird,
- auf dem Halbleitersubstrat ein Film aus einem Fotoresist aufgetragen wird, so dass ein Fotoresistfilm erhalten wird,
- 30 der Fotoresistfilm abschnittsweise belichtet wird, so dass ein belichteter Resistfilm erhalten wird,
  - der belichtete Resistfilm in einem Entwicklungsschritt entwickelt wird, in welchem
- ein Entwickler auf den belichteten Resistfilm gegeben 35 wird, welcher den belichteten Resistfilm abschnittswei-

- se ablöst, so dass ein strukturierter Resistfilm erhalten wird,
- der Entwickler entfernt wird, und
- der strukturierte Resistfilm getrocknet wird, so dass eine Resistmaske erhalten wird,

dadurch gekennzeichnet, dass im Entwicklungsschritt der strukturierte Resistfilm mit einem kationischen Tensid beaufschlagt wird.

- 10 Durch die Verwendung kationischer Tenside kann bei gegebener Dicke des Fotoersistfilms die Linienbreite, bei welcher ein Linienkollaps beobachtet wird, wesentlich verringert werden. Die Erfinder nehmen an, dass durch die Verwendung kationischer Tenside die Kapillarkräfte, welche beim Verdampfen des 15 Lösungsmittels während des Trocknens auf die Seitenwände der Stege des strukturierten Resists wirken, deutlich verringert werden können. Dies ermöglicht es, die Linienbreite der Stege zu verringern, ohne dabei gleichzeitig die Dicke der Fotoresistschicht verringern zu müssen. Auch bei verringerter 20 Linienbreite können daher dickere Resistschichten verwendet werden, wobei die Stabilität des strukturierten Resists gegenüber einem Plasma ausreicht, um auch bei verringerter kritischer Strukturgröße die gewünschte Struktur in das Halbleitersubstrat übertragen zu können. Der Einsatz aufwändiger mehrlagiger Resistsysteme bzw. Hartmaskensysteme kann daher vermieden werden bzw. kann die Notwendigkeit des Einsatzes derartige Systeme zu geringen Linienbreiten hin verschoben werden.
- Im Einzelnen wird in der Weise vorgegangen, dass zunächst ein Halbleitersubstrat bereitgestellt wird. Als Halbleitersubstrat wird im Allgemeinen ein Siliziumwafer verwendet, welcher auch bereits Prozessschritte durchlaufen haben kann und in welchen auch bereits Strukturelemente bzw. mikroelektronische Bauelemente integriert sein können. Die zu bearbeitende Oberfläche des Halbleitersubstrats muss dabei

30

35

nicht notwendigerweise von einem Halbleiter, beispielsweise Silizium, gebildet werden. Es ist vielmehr auch möglich, dass auf der Oberfläche des Halbleitersubstrats eine Schicht aus einem Dielektrikum aufgebracht ist, in welches Strukturelemente eingebracht werden sollen. Besondere Beschränkungen bestehen daher in Bezug auf das verwendete Halbleitersubstrat nicht.

Auf dem Halbleitersubstrat wird anschließend ein Film aus einem fotoempfindlichen Resist aufgetragen, so dass ein Fo-10 toresistfilm erhalten wird. Die Herstellung des Fotoresistfilms wird dabei mit üblichen Verfahren durchgeführt. Im Allgemeinen wird der Fotoresist aufgeschleudert, das heißt es wird zunächst eine Menge des Fotoresists im Zentrum des Halbleitersubstrats aufgegeben und der Fotoresist durch ra-15 sche Rotation des Halbleitersubstrats gleichmäßig auf der Oberfläche des Halbleitersubstrats verteilt. Die Schichtdicke kann dabei über die Rotationsgeschwindigkeit bzw. durch die Dauer des Schleudervorgangs eingestellt werden. Die im 20 Fotoresist enthaltenen Lösungsmittel werden anschließend verdampft. Dazu kann das Halbleitersubstrat kurzfristig erwärmt werden. Der Fotoresistfilm kann anschließend noch getempert werden, um eine möglichst homogene Struktur des Resistfilms zu erhalten.

Anschließend wird der Fotoresistfilm abschnittsweise belichtet, so dass ein belichteter Resistfilm erhalten wird. Dazu wird ebenfalls in der üblichen Weise vorgegangen. Im Allgemeinen wird der Fotoresistfilm mit einem Strahl eines Lasers belichtet, welcher Licht einer geeigneten Wellenlänge emittiert. Im Strahlengang wird eine Fotomaske angeordnet, durch welche die Struktur auf den Resistfilm projiziert wird. Es ist aber auch möglich, den Resistfilm direkt zu beschreiben, beispielsweise mit einem Elektronenstrahl. Durch die Belichtung erfährt der Fotoresist in den belichteten Abschnitten eine chemische Veränderung, so dass eine Differenzierung

10

15

20

zwischen belichteten und unbelichteten Abschnitten erreicht wird. Um diese chemische Modifikation rasch und vollständig ablaufen zu lassen, kann der belichtete Resistfilm bzw. das Halbleitersubstrat kurzfristig auf eine geeignete Temperatur erwärmt werden.

Anschließend wird der belichtete Resistfilm in einem Entwicklungsschritt entwickelt, wobei entweder die belichteten Abschnitte oder die unbelichteten Abschnitte des belichteten Resistfilms entfernt werden. Dazu wird ein geeigneter Entwickler auf den belichteten Resistfilm gegeben. Der Entwickler ist im Allgemeinen eine wässrige Lösung, welche Verbindungen enthält, die ein Ablösen der modifizierten Abschnitte des belichteten Resistfilms fördern. Der Entwickler wird passend zum verwendeten Fotoresist ausgewählt. Entsprechende Angaben werden von den Herstellern von Fotoresists zur Verfügung gestellt. Durch den Entwickler werden Abschnitte des belichteten Resistfilms abgelöst, so dass ein strukturierter Resistfilm erhalten wird. Je nach verwendetem Fotoresist werden dabei entweder die belichteten oder die unbelichteten Abschnitte des Resistfilms abgelöst. Anschließend wird der Entwickler entfernt und der strukturierte Resistfilm getrocknet, so dass eine Resistmaske erhalten wird.

- 25 Erfindungsgemäß wird der strukturierte Resistfilm im Entwicklungsschritt mit einem kationischen Tensid beaufschlagt.
  Das kationische Tensid wird dabei in der Weise aufgebracht,
  dass es beim Trocknen des strukturierten Resistfilms die auf
  die Resiststege wirkenden Kapillarkräfte verringern kann.
  30 Das kationische Tensid wird also so auf den strukturierten
  Resist aufgebracht, dass es zu Beginn des Trockenvorgangs in
  dem zu verdampfenden Lösungsmittel, meist Wasser, enthalten
  ist.
- 35 Im Allgemeinen wird das kationische Tensid dem Entwickler nicht direkt eingegeben, da die im Entwickler enthaltenen

10

20

30

35

Substanzen meist nicht rückstandsfrei verdampft werden können. Bevorzugt wird in der Weise vorgegangen, dass der Entwickler entfernt wird, indem der Entwickler mit einem Spülmedium verdrängt wird. Meist wird dabei in der Weise vorgegangen, dass zunächst die überwiegende Menge des Entwicklers von der Oberfläche des Halbleitersubstrats abgeschleudert wird. Anschließend wird das Spülmedium aufgegeben, meist Wasser, welches dann durch Abschleudern ebenfalls zum überwiegenden Anteil von der Oberfläche des Halbleitersubstrats entfernt wird. Im strukturierten Resistfilm verbliebene Reste des Spülmediums werden anschließend durch Trocknen entfernt.

Das kationische Tensid kann im Spülmedium enthalten sein. In diesem Fall wird die Menge des Spülmediums so gewählt, dass der Entwickler vollständig verdrängt wird.

Bevorzugt wird jedoch in der Weise vorgegangen, dass der Entwickler entfernt wird, indem in einem ersten Spülschritt deionisiertes Wasser als Spülmedium verwendet wird und in einem zweiten Spülschritt eine wässrige Spüllösung als Spülmedium verwendet wird, welche das kationische Tensid enthält. Auf diese Weise kann die Menge des benötigten Tensids gering gehalten werden und Wechselwirkungen zwischen dem kationischen Tensid und Komponenten des Entwicklers können vermieden werden.

Bevorzugt wird die das kationische Tensid enthaltende Spüllösung für eine Dauer von 10 bis 120 Sekunden auf dem strukturierten Resistfilm belassen. Die das kationische Tensid enthaltende Spüllösung wird als Flüssigkeitsschicht auf den strukturierten Resistfilm aufgebracht. Während der Verweilzeit auf dem strukturierten Resistfilm dringen die kationischen Tenside in die Zwischenräume zwischen Stegen bzw. Linien des strukturierten Resistfilms ein. Die Erfinder nehmen dabei an, dass die kationischen Tensidmoleküle sowohl an den

20

Seitenwänden der Resiststege adsorbiert werden und dadurch eine Hydrophobisierung dieser Wände bewirken, als auch Tensidmoleküle an der Oberfläche der in den Gräben enthaltenen Spüllösung angeordnet werden. Dadurch vergrößert sich der Kontaktwinkel der Spüllösung an der Grenzfläche zum Resiststeg und damit auch die auf die Seitenwände des Resiststegs wirkende Kapillarkraft.

Als kationisches Tensid wird vorzugsweise ein Tensid verwen10 det, welches eine tertiäre Ammoniumgruppe umfasst. Derartige
Tenside sind in großer Strukturvielfalt zugänglich und werden von zahlreichen Anbietern auf dem Markt vertrieben.

Besonders bevorzugt werden als kationische Tenside Trimethylammoniumsalze verwendet, deren Alkylgruppe mehr als 8 Kohlenstoffatome umfasst. Beispielhafte Vertreter geeigneter
Trimethylammoniumsalze sind Dodezyltrimethylammoniumsalze,
Trimethyltetradezylammoniumsalze, Hexadezyltrimethylammoniumsalze und Oktadezyltrimethylammoniumsalze.

Besonders bevorzugt wird das kationische Tensid als Bromid oder Hydrogensulfat verwendet.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen insbesondere zur Geltung, wenn die Resistmaske Strukturelemente umfasst, welche ein Aspektverhältnis von größer als 3 aufweisen.

Besonders vorteilhaft ist daher der Fotoresistfilm als einlagiger Resistfilm ausgebildet. Unter einem einlagigen Resistfilm wird dabei ein Resistfilm verstanden, welcher im
Wesentlichen homogen aus einem organischen Polymer aufgebaut
ist. Der einlagige Resistfilm kann um eine Antireflexschicht
ergänzt werden, durch welche Reflexionen im Resistfilm unterdrückt werden können

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich sowohl für eine Verwendung mit negativen Fotoresists als auch mit positiven Fotoresists. Positive Fotoresists sind jedoch bevorzugt. Positive Fotoresists besitzen im Allgemeinen in ihrer polaren Form negativ geladene Gruppen, wie Carboxygruppen oder deprotonierbare Hydroxygruppen. Die nach der Entwicklung enthaltenen Stege weisen auf ihren Seitenflächen meist polare Eigenschaften auf, da die Seitenflächen meist von Polymeren gebildet werden, bei denen nur ein Anteil der säurelabilen Gruppen gespalten wurde. Die polaren Anteile dieser Po-10 lymeren bilden dann die Seitenwände der Resiststege. Wird ein derartiger Resist mit einem kationischen Tensid beaufschlagt, bilden die Tensidmoleküle mit den negativ geladenen Gruppen auf der Seitenwand des Resiststeges ein Salz aus, wodurch die Seitenwand deutlich unpolarere Eigenschaften erhält. Dadurch vergrößert sich der Kontaktwinkel, den eine wässrige Lösung mit der Seitenwand des Resiststeges ausbildet.

Besonders bevorzugt ist der Fotoresist ein chemisch ver-20 stärkter Resist. Unter einem chemisch verstärkten Fotoresist wird ein Fotoresist verstanden, welcher eine Quantenausbeute von mehr als 1 aufweist. Dies wird erreicht, indem der Fotoresist einerseits eine Fotosäure aufweist und andererseits die polaren Gruppen am Polymer mit einer Gruppe geschützt sind, welcher unter Säurekatalyse gespalten wird. Mit einem einzelnen freigesetzten Proton können daher eine Vielzahl von säurelabilen Gruppen gespalten werden. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders für die Herstellung von Strukturen mit sehr geringer Linienbreite. Geeignet sind 30 beispielsweise Wellenlängen von 248 nm, 193 nm oder auch 157 nm. Es kann für die Belichtung des Fotoresists jedoch auch Strahlung verwendet werden, welche eine Wellenlänge von weniger als 100 nm aufweist. Wegen ihrer Ladungseigenschaften können kationische Tenside an sich für jede Art von Lack 35 eingesetzt werden.

20

30

35

Um die auf die Seitenwände des strukturierten Resists wirkenden Kapillarkräfte möglichst gering zu halten, wird die Konzentration des kationischen Tensids im Spülmedium so gewählt, dass ein im zwischen Stegen des strukturierten Resists angeordneten Graben verbliebene Spülmedium einen Kontaktwinkel  $\theta_1$  mit der Seitenwand des Resiststegs von annähernd 90° ausbildet.

Weiter wird die Konzentration des kationischen Tensids im Spülmedium geringer gewählt als die kritische Mizellenkonzentration (CMC).

Die Erfindung wird im Weiteren unter Bezugnahme auf die bei-15 gefügten Figuren näher erläutert. Dabei zeigt:

- Fig. 1 eine schematische Darstellung eines Schnitts durch eine Resiststruktur, wobei in einem zwischen zwei Stegen angeordneten Graben eine Flüssigkeit eingefüllt ist;
- Fig. 2 eine Grafik, in welcher der Dosisspielraum für die Belichtungsdosis eines Fotoresists gegen die Dicke der Resistschicht aufgetragen ist.
- Fig. 1 zeigt schematisch einen Schnitt durch einen strukturierten Fotoresist. Auf einem Substrat 1 sind Stege 2 aus einem Resistmaterial angeordnet. Zwischen den Stegen 2 ist ein Graben 3 ausgebildet, welcher nach dem Entwickeln mit einem Spülmedium 4, beispielsweise deionisiertem Wasser, gefüllt ist. Wird das Spülmedium 4 beim Trocknen verdampft, bildet sich an der Oberfläche des Spülmediums 4 ein Meniskus 5 aus, welcher durch die Oberflächenspannung des Wassers sowie die Grenzflächeneigenschaften der Seitenwand 2a der Resiststege 2 bestimmt ist. Der Meniskus 5 bildet dabei mit der Seitenwand 2a einen Kontaktwinkel  $\theta_1$  aus. Die auf die

Seitenwand 2a wirkenden Kapillarkräfte F sind direkt proportional zur Grenzflächenspannung bzw. zum Kosinus des Kontaktwinkels  $\theta$  (F proportional G cos  $\theta$ 1). Enthält das Spülmedium 4 kationische Tenside, bilden diese eine Schicht 6 aus, durch welche die Seitenwand 2a der Stege 2 hydrophobe Eigenschaften erhält. Im Idealfall wird ein Kontaktwinkel von  $\theta_1$  = 90° eingestellt, so dass gilt F = 0. Dies entspricht einer Hydrophobisierung der Oberfläche 2a.

10 Beispiel: Bestimmung des Dosisspielraums

Siliziumwafer wurden mit einem handelsüblichen chemisch verstärkten positiven Fotoresist beschichtet. Die Schichtdicke wurde dabei durch die Umdrehungszahl eingestellt, mit welcher der Fotoresist auf den Wafer aufgeschleudert wurde. 15 Anschließend wurde in üblicher Weise das im Fotoresist enthaltene Lösungsmittel durch Erwärmen des Wafers entfernt und die Fotoresistschicht durch eine kurze Wärmebehandlung getempert. Die Schichtdicke des Resistfilms wurde jeweils auf 310, 320, 330, 340 sowie 350 nm eingestellt. Auf die so prä-20 parierten Wafer wurde jeweils mit einem Laser ein Linienmuster abgebildet, wobei die Linienbreite der kritischen Strukturgröße entsprach. Dazu wurde eine entsprechende Fotomaske in den Strahlengang des Lasers angeordnet, so dass das in der Fotomaske vorgegebene Linienmuster auf dem Resistfilm projiziert wurde. Das Linienmuster wurde jeweils mehrfach auf den gleichen Resistfilm abgebildet, wobei die Bestrahlungsintensität systematisch variiert wurde. Der belichtete Wafer wurde jeweils kurz getempert und dann in der weiter unten angegebenen Weise entwickelt. Anschließend wurde das 30 erhaltene Relief elektronenmikroskopisch untersucht. Die resultierende Strukturgröße hängt von der Belichtungsdosis ab. Mit zunehmender Belichtungsdosis wird die Linie schmaler. Zunächst wurde diejenige Belichtungsdosis bestimmt, welche erforderlich war, um die Ziellinienbreite im Re-35 sistfilm auszubilden. Diese Belichtungsintensität entspricht

dem Wert E\_size. Weiter wurde diejenige (höhere) Belichtungsintensität bestimmt, bei welcher ein Linienkollaps beobachtet wurde. Diese Intensität wird als E\_collapse bestimmt.

5

Die Linienbreite hängt für eine gegebene Fotomaske von der Intensität der Strahlung ab, die für die Abbildung der Fotomaske auf die Resistschicht verwendet wird. Je höher die Belichtungsintensität gewählt wird, um so geringer wird die Linienbreite der nach der Entwicklung erhaltenen Resiststege.

Die Entwicklung der belichteten und getemperten Resistschichten erfolgte auf die folgende Weise:

15

20

10

Entwicklung la: Konventioneller Spülprozess

Eine 2,38 %-ige Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid in Wasser wurde auf den belichteten und getemperten Resistfilm gegeben und dort für 30 bis 60 Sekunden belassen. Anschließend wurde der Entwickler durch Spülen mit deionisiertem Wasser von der Oberfläche des Resistfilms verdrängt. Zur Trocknung wurde das auf der Oberfläche des Resistfilms verbliebene Wasser vom Wafer abgeschleudert.

25°

30

35

Entwicklung 1b: Tensidspülprozess

Auf den belichteten und getemperten Resistfilm wurde eine Lösung von 2,38 % Tetramethylammoniumhydroxid in Wasser gegeben und für 30 bis 60 Sekunden auf der Oberfläche des Wafers belassen. Der Entwickler wurde anschließend durch Spülen mit deionisiertem Wasser verdrängt. Anschließend wurde eine Tensidlösung auf die Resistoberfläche gegeben. Die Tensidlösung wurde für 10 bis 120 Sekunden auf der Oberfläche des Wafers belassen. Während dieser Zeit werden die kationischen Tenside auf der Oberfläche des Resists adsorbiert. Für

die Trocknung wurde die Tensidlösung von Wafer abgeschleudert. Als Tenside wurden Dodezyltrimethylammoniumbromid (DTAB) sowie Tetradezyltrimethylammoniumbromid (TTAB) verwendet. Die Ergebnisse sind in Fig. 2 dargestellt. Auf der Y-Achse ist jeweils die Differenz der Belichtungsintensität E collapse-E size  $(mJ/cm^2)$  bzw. der relative Wert (E\_collapse-E\_size)/E\_size und auf der X-Achse die Dicke des Fotoresistfilms angegeben. Die mit "a" bezeichneten Kurven beziehen sich auf "E\_collapse-E\_size" und die mit "b" bezeichneten Kurven auf "(E\_collapse-E\_size)/E\_size" Die Linien Ia bzw. Ib entsprichen dabei den Werten, welche mit dem konventionellen Spülprozess (Entwicklung la) erhalten wurden. Man erkennt, dass bei einer Resiststärke von 340 nm das Relief nicht mehr im Resistfilm dargestellt werden kann. Bei Schichtdicken, die größer als dieser Wert gewählt sind, erfolgt ein Linienkollaps.

Die gestrichelten Linien II und III entsprechen jeweils Werten, die bei einer Beaufschlagung des strukturierten Resists mit DTAB (Kurve IIa bzw. IIb) bzw. TTAB (Kurve IIIa bzw. IIIb) erhalten wurden. Man erkennt, dass bei einer Schichtdicke von ca. 348 nm, bei welcher ein Linienkollaps bei Verwendung eines konventionellen Spülprozesses beobachtet wurde, die Resistlinien ihre Struktur behalten und keine Beschädigung der Resistlinien beobachtet wird. Wird die Schichtdicke bei gleichem Dosisspielraum verglichen, so kann bei Verwendung kationischer Tenside die Dicke des Resistlims um ca. 10 % erhöht werden.

10

15

#### Patentansprüche

- 1. Verfahren zur Herstellung einer Hilfsmaske für die Strukturierung von Halbleitersubstraten, wobei
- 5

20

- ein Halbleitersubstrat bereitgestellt wird,
- auf dem Halbleitersubstrat ein Film aus einem fotoempfindlichen Resist aufgetragen wird, so dass ein Fotoresistfilm erhalten wird,
- 10 der Fotoresistfilm abschnittsweise belichtet wird, so dass ein belichteter Resistfilm erhalten wird,
- der belichtete Resistfilm in einem Entwicklungsschritt entwickelt wird, in welchem
- ein Entwickler auf den belichteten Resistfilm gegeben wird, welcher den belichteten Resistfilm abschnittsweise ablöst, so dass ein strukturierter Resistfilm erhalten wird,
  - der Entwickler entfernt wird, und
  - der strukturierte Resistfilm getrocknet wird, so dass eine Resistmaske erhalten wird,

dadurch gekennzeichnet, dass im Entwicklungsschritt der strukturierte Resistfilm mit einem kationischen Tensid beaufschlagt wird.

- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Entwickler entfernt wird, indem der Entwickler mit einem Spülmedium verdrängt wird.
- 30 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das kationische Tensid im Spülmedium enthalten ist.
  - 4. Verfahren nach Anspruch 2,
- 35 dadurch gekennzeichnet,

35

dass der Entwickler entfernt wird, indem in einem ersten Spülschritt deionisiertes Wasser als Spülmedium verwendet wird und in einem zweiten Spülschritt eine wässrige Spüllösung als Spülmedium verwendet wird, welche das kationische Tensid enthält.

- 5. Verfahren nach Anspruch 4,
  d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
  dass die das kationische Tensid enthaltene Spüllösung für
  eine Dauer von 10 bis 120 Sekunden auf dem strukturierten
  Resistfilm belassen wird.
- 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
  15 dass das kationische Tensid eine tertiäre Ammoniumgruppe umfasst.
- Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
   dass das kationische Tensid ein Trimethylalkylammoniumsalz ist, dessen Alkylgruppe mehr als 8 Kohlenstoffatome umfasst.
- 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
  dadurch gekennzeichnet,
  dass das kationische Tensid als Bromid oder Hydrogensulfat verwendet wird.
- 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
  30 dass der Fotoresistfilm als einlagiger Resistfilm ausgebildet ist.
  - 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dad urch gekennzeichnet, dass der Fotoresist ein positiver Fotoresist ist.

- 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dad urch gekennzeichnet, dass die Resistmaske Strukturelemente umfasst, welche ein Aspektverhältnis von größer als 3 aufweisen.
- 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
  d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
  dass die Belichtung mit einer Strahlung erfolgt, welche eine
  Wellenlänge von weniger als 200 nm aufweist.
- 14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dad urch gekennzeichnet, dass die Konzentration des kationischen Tensids im Spülmedium so gewählt wird, dass ein im zwischen Stegen des strukturierten Resists angeordneten Graben verbliebene Spülmedium
- 20 ein Kontaktwinkel  $\theta_1$  mit der Seitenwand des Resiststegs von annähernd 90° ausbildet.
- 15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
  d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
  25 dass die Konzentration des kationischen Tensids im Spülmedium geringer ist als die kritische Mizellenkonzentration (CMC).

Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung einer Resistmaske für die Strukturierung von Halbleitersubstraten

5

10

15

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen strukturierter Resistmasken. Auf einem Halbleitersubstrat wird zunächst in üblicher Weise ein Fotoresistfilm aufgebracht, welcher dann mit üblichen Techniken abschnittsweise belichtet wird. Im Entwicklungsschritt wird ein Spülmedium verwendet, welches ein kationisches Tensid enthält. Wird der strukturierte Resist nach der Entwicklung getrocknet, werden die Seitenwände der Resiststege durch das kationische Tensid hydrophobiert, so dass der Kontaktwinkel auf Werte von annähernd 90° erhöht werden kann. Es wirken dann annähernd keine Kapillarkräfte mehr auf die Stege des strukturierten Resists. Dadurch können auch bei einlagigen Resistfilmen die Linienbreite der Stege erniedrigt werden, ohne dass ein Linienkollaps beobachtet wird.



FIG 1





